

<ENGLISH TRANSLATION>

JAPAN PATENT OFFICE

PUBLIC PATENT OFFICIAL BULLETIN

1984-189200

No. of invention

1

Request for examination

yet to be applied

Surface Cleaning Process

Inventor: Hiroo Nakagawa

5-13 Takada, Ibaragi

Priority No.: 1983-62265

Inventor: Akikazu Baba

1-8-511 Fujinosato,

Ibaragi

Application: 4/11/1983

Inventor: Keiichi Takiyama

Applicant: Nippon Shokubai Kagaku

1-2 #C19-101 Aoyamada

5-1 koureibashi,

Suita

higashi-ku, Osaka

Agent: Yoshio Yamaguchi

PARTICULARS

1. Name of Invention

Surface cleaning process

2. The Scope of Patent Application

1. The process, whose main component is one of the aqueous dispersion composites (a), (b) and (c) described below, consists of: (1) applying a film-foaming aqueous dispersion composite on the surface of a material; and (2) after drying, peeling off the formed continuous film together with staining material adhered to the surface.

Aqueous Dispersion Composites

(a) An aqueous dispersion composite obtained by a consecutive emulsion polymerization of at least 2 monomer components which consist of 1 or more than 2 kinds of radically polymerisable unsaturated monomers, whereby the difference between the maximum

and minimum glass transitional temperatures is more than 30 degrees C when each monomer is polymerized.

(b) The mixture of at least 2 aqueous dispersion composites obtained by an emulsion polymerization of 1 or more than 2 kinds of radically polymerisable unsaturated monomers, whereby the difference between the maximum and minimum glass transitional temperatures of each polymer is more than 30 degrees C.

(c) The mixture of the aqueous dispersion composite described in (a) and the mixed aqueous dispersion composite described in (b).

### 3. Detailed Description of Invention

This invention concerns a cleaning process of a stained surface of a material.

Stained materials, such as a dusty window pane, has been hitherto cleaned first by applying water, a cleanser, or solvent, and then dried with a ~~rag~~<sup>A</sup> or a piece of paper; however, it has been difficult to clean the surface completely without repeating the same movements many times.

Applicant has developed a cleaning process (Patent publication 1982-58999), which involves a simple removal of a film which mainly consists of a particular ----- polymer obtained by mixing 1 or 2 kinds of  $\alpha \cdot \beta$  -ethylate unsaturated monomers formulated on the surface of a material, whereby a stained surface is instantly and easily cleaned without repetitious movements. However, the subsequent research has discovered certain inconveniences in putting the process into actual use through the said process under some circumstances. For example, when the film is removed after

a relatively long lapse of time, a removal resistance may become somewhat strong, or upon removal the film may become too soft or too fragile according to its temperature.

Inventors, after diligent efforts and experiments to eliminate the inconveniences concerning the said process, have completed the present invention.

Therefore, as applied to a cleaning process of a stained surface of a material, *i.e.*, a creation of a uniform continuous film by applying and drying the composites, and removal of the staining material adhered to the surface by removing the said continuous film, the purpose of the present invention is to provide a process with an aqueous dispersion composite, which: (1) possesses an excellent adhesiveness to a staining material and yet its removal from the surface is relatively easy; and (2) does not alter its removal resistance between the film-forming and the time of removal; and moreover, (3) retains sufficient strength and flexibility within a wide range of temperatures.

In other words, the present invention concerns the cleaning process of a stained surface of a material, consisting mainly of one of the aqueous dispersion composites described below as (a), (b), and (c), in which the composite is applied on a stained surface and dried, and then the staining material adhered to the surface is removed by removing the formed continuous film together with the composite.

#### DESCRIPTION

(a) An aqueous dispersion composite obtained by a consecutive

emulsion polymerization of at least 2 monomer components which consist of 1 or more than 2 kinds of radically polymerisable unsaturated monomers, whereby the difference between the maximum and minimum glass transitional temperatures is more than 30 degrees C when each monomer is polymerized.

(b) The mixture of at least 2 aqueous dispersion composites obtained by an emulsion polymerization of 1 or more than 2 kinds of radically polymerisable unsaturated monomers, whereby the difference between the maximum and minimum glass transitional temperatures of each polymer is more than 30 degrees C.

(c) The mixture of the aqueous dispersion composite described in (a) and the mixed aqueous dispersion composite described in (b).

The present invention uses the aqueous dispersion composite (a), (b) or (c) as described above as a main component.

The monomer component described in (a) is a mixture of 1 or more than 2 kinds of radically polymerisable unsaturated monomers. The aqueous dispersion composite (a) is most desirable when each monomer component: one which can produce a polymer with the maximum glass transitional temperature; and the other with the minimum glass transitional temperature, is independently more than 10 weight % of the total monomer components.

Furthermore, the glass transitional temperature is described in a formula as follows:

$$T_g = \frac{\sum_{i=1}^n W_i}{\sum_{i=1}^n T_{r_i}}$$

$T_g$  = glass transitional temp.(K) of a mutual polymer  
 $W_i$  = percentage of each unsaturated monomer which comprises a mutual polymer

Tr1 = glass transitional temp.(K) of  
each unsaturated monomer's  
individual polymer which  
comprises a mutual polymer  
n = the number of unsaturated  
monomers used

For the purpose of the present invention, the unsaturated monomers which are suitable for the aqueous dispersion composite (a), (b), or (c) include: aliphatic unsaturated hydrocarbons such as ethylene, butadiene; halogenated aliphatic unsaturated hydrocarbons such as vinyl chloride; aromatic unsaturated hydrocarbons such as styrene, divinyl benzene; unsaturated carboxylic acids or their esters such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, or their esters; vinyl acetate or other vinyl esters; and allyl alcohol and its organic acid esters; unsaturated nitriles such as acrylonitrile, etc. Although any one or more than two members can be used,  $\alpha, \beta$  ethylene unsaturated monomer is desirable. It is more desirable to use the  $\alpha, \beta$  ethylene unsaturated monomer whose only reactive group is the unsaturated group, and it is especially desirable to use more than 50 weight % of one or more than two unsaturated monomers the esters of acrylic acid, methacrylic acid, acrylonitrile, or methacrylonitrile, as compared to the total used unsaturated monomers.

Commonly known emulsifiers can be used for emulsification of the aqueous dispersion composite (a), (b) or (c). They are: (1) anionic emulsifiers such as aliphatic acid salt, high-grade alcohol sulfuric acid ester salt, alkyl benzene sulphonate, alkyl

naphthalene sulphonate, formalin-condensed naphthalene sulfonic acid, dialkyl sulfo succinic acid ester salt, polyoxyethylene alkyl sulfo succinic acid monoester salt, polyoxyethylene alkyl sulfuric acid ester salt, polyoxyethylene alkyl allyl sulfuric acid ester salt, polyoxyethylene alkyl phosphoric acid ester salt; and (2) non-ionic emulsifiers such as polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl allyl ether, polyoxyethylene aliphatic acid ester, sorbitan aliphatic acid ester, polyoxyethylene sorbitan aliphatic acid ester, oxyethylene-oxypropylene block mutual polymer, and aliphatic acid monoglyceride. Any one or more than two kinds of the aforesaid emulsifiers may be used effectively, and their proper usage is between 0.1 and 10 weight % to the total unsaturated monomers. Additionally, a protective colloid may be used by itself or with an emulsifiers if necessary; moreover, it may be possible to obtain aqueous dispersion composites without using these protective colloids or emulsions according to circumstances.

As catalysts for emulsion polymerization of an unsaturated monomer there are inorganic peroxides such as persulfuric acid ammonium, or hydrogen peroxide, and other radical initiators, and their proper usage is between 0.01 and 3, and more desirably between 0.1 and 1 weight parts to the 100 unsaturated monomer. If it becomes necessary to increase the polymerization speed or to decrease a reactive temperature while using the peroxides, a redox can be made by combining peroxide and metallic compound which produces heavy metal ion in the water of a reducing agent such as

soluble sulphite or ascorbic acid, or sulfuric acid -----.

The temperature for emulsion polymerization varies according to the kind or composition of an unsaturated monomer, or the kind of a catalyst; however, it is usually within the range between 0 and 100 degree C.

The proper amount of water for emulsion polymerization is usually between 300 and 50 weight parts to the 100 unsaturated monomer.

The aqueous dispersion composite (a), (b) or (c) can be used for this invention as it is, or after adjusting the pH by using a control agent consisting of a base or acid, or combined with other components.

Other than the (a), (b) or (c) composite, there are other substance which can be effectively used as components of aqueous dispersion composites such as an alkaline agent; non-ionic, or ionic (anionic and cationic) surface-active agent; noninflammable solvent such as dichloromethane, trichlororethane, or trichloroethylene; water-soluble solvent such as alcohol, glycol, or glycolic ether, or other organic solvents; adhesion- enhancing agent; drip stopper; flow adjuster; \_\_\_\_\_ ; anticorrosive; bubble fighting agent; remover; \_\_\_\_\_ ; or dyes.

The obtained aqueous dispersion composites can be applied on the surface of a stained material with a brush, spray, roller or by dipping. It forms a uniform continuous film after dried under the normal temperature or by heating. While the formed continuous film shows the adhesiveness toward the staining material, it is easily

removable from the surface. Moreover, the removal resistance does not change according to the length of time lapse between the film-forming and removal, and its removal together with the staining material is very easy since it retains both sufficient strength and adequate flexibility within the wide range of temperature.

We cannot provide a definitive answer to this invention's effective result; however, the one explanation may be that because the aqueous dispersion composite (a), (b) or (c) is of a particular kind, fluidity of the polymer which forms the obtained film is adequately controlled, and that removal resistance does not vary according to the time lapse after the film-forming, and further that the film retains its flexibility and tensile strength within the wide range of temperature because of the existence of a polymer which retains enough movement under the relatively low temperature and high cohesive force at a high temperature.

Next, this invention will be explained in detail by using an application example; however, its application is not limited to this particular example. In addition, a "part" means the part of polymer, and "%" means the polymer %.

#### Example 1

First, there are 7 kinds of unsaturated monomer compounds as shown below. Inside the ( ), a calculated figure of glass transitional temperature of a polymer obtained by polymerizing these compounds is shown.

(A) Acrylic acid ethyl 10 parts (-22 degree C)

(B) Acrylic acid ethyl 14.5 parts + acrylonitrile 0.5 parts =



15.0 parts (-19 degree C)

(C) Acrylic acid ethyl 13.9 parts + acrylonitrile 1.1 parts =  
15.0 parts (-15.6 degree C)

(D) Acrylic acid ethyl 13.2 parts + acrylonitrile 1.8 parts =  
15.0 parts (-11.6 degree C)

(E) Acrylic acid ethyl 12.4 parts + acrylonitrile 2.6 parts =  
15.0 parts (-6.7 degree C)

(F) Acrylic acid ethyl 11.3 parts + acrylonitrile 3.7 parts =  
15.0 parts (-0.2 degree C)

(G) Acrylic acid ethyl 9.9 parts + acrylonitrile 5.1 parts =  
15.0 parts (9.7 degree C)

We conducted a nitrogen replacement using 104.5 parts of deionized water and 3.6 parts of polyoxyethylenenonylphenyl sulfuric acid ester ammonium salt in a glass flask equipped with a stirrer, thermometer, \_\_\_\_\_, nitrogen gas blowpipe and backflow cooler. After heating it up to 50 degree C, we added the unsaturated monomer (A) and stirred for 10 minutes at the temperature of 50 degree C. Thereafter, we began the polymerization process by adding 3.0 parts of 20 % persulfuric acid ammonium solution and 0.6 parts of 5 % sulphite hydrogen sodium solution.

10 minutes after the initial polymerization, we continued the polymerization process by adding consecutively the above unsaturated monomer compounds (B), (C), (D), (E), (F), and (G) for 25 minutes each while keeping the temperature at 60 degree C, and at the same time added 5.4 parts of the 5 % sulphite hydrogen

sodium solution for 150 minutes. We continued mixing and stirring at the temperature of 60 degree C for 60 minutes, and upon completion of the polymerization we obtained an aqueous dispersion composite.

Next, the mixture (pH 9) made of 100 parts of the obtained aqueous dispersion composite and 0.9 parts of 28 % ammonium water solution was applied on the dusted window pane with a roller, and then it was dried and removed under the following conditions described in the chart 1. In all cases, it was easily removed and the staining material such as dust on the glass was completely transferred to the film, and as a result the window pane was clean and clear.

#### Comparative example 1

Using the same kind of flask used in the Example 1, we conducted a nitrogen replacement by adding the 104.5 parts of deionized water and 36 parts of polyoxyethylenenonylphenyl sulfuric acid ester ammonium salt. We heated the mixture up to the temperature of 50 degree C, and then added 10 parts out of the 100 parts of the unsaturated monomer compound consisting of combination of an equal amount of all the unsaturated monomers used in the Example 1. Then after mixing and stirring it at the temperature of 50 degree C for 10 minutes, we proceeded with the polymerization by adding 3.0 parts of the 20 % persulfuric acid ammonium solution and 0.6 parts of the 5 % sulphite hydrogen sodium solution.

We raised the temperature to 60 degree C 10 minutes after the polymerization had begun and added continuously the other 90 parts

of the unsaturated monomer compound and 5.4 parts of the 5 % sulphite hydrogen sodium solution for 150 minutes. Upon completion of the polymerisation process, an aqueous dispersion composite was obtained after mixing and stirring at the temperature of 60 degree C for 60 minutes.

As in the Example 1, the mixture of 100 parts of the obtained aqueous dispersion composite and 0.9 parts of 28 % ammonium water solution was applied on a dusted window pane and dried and removed. The result is shown in the chart 1.

Chart 1 Results of Example 1 and Comparative example 1

Example		Example 1		Comparative example 1	
Drying condition	time lapse Temp at removal	immediately after drying	3 days after drying (same temp.)	immediately after drying	3 days after drying (same temp.)
5°C x 12 Hours	5°C	0	0	0	0
20°C x 3 Hours	20°C	0	0	0	Δ
40°C x 1 Hour	40°C	0	0	Δ	X

0: Glass surface is cleaned without tearing a film.

Δ: Film is partially torn. Glass surface is cleaned.

X: Film is easily torn. Glass surface is difficult to clean.

#### Example 2

Using the same kind of a glass flask used in the Example 1, we conducted a nitrogen replacement by adding 135.6 parts of deionized water. After raising the temperature to 50 degree C, we combined 48.0 parts of the mixture which consists of 11.5 parts of methacrylic acid methyl and 36.5 parts of acrylic acid butyl (the

glass transitional temperature of a polymer obtained by the polymerization of the mixture is -32 degree C), and the unsaturated monomer emulsion dispersion liquid which was obtained by mixing and stirring 0.48 parts of dodecylbenzene sulfonic acid sodium, 1.92 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether, and 160 parts of deionized water. After we stirred the mixture for 10 minutes, we began the polymerization process by adding 5 parts of 20 % persulfuric acid ammonium solution and 1.5 parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution. 20 minutes after the initial polymerization had begun, we obtained an unsaturated monomer emulsion dispersion liquid by combining 49.0 parts of the mixture consisting of 17.8 parts of methacrylic acid methyl and 31.2 parts of acrylic acid butyl (the glass transitional temperature of a polymer obtained by the polymerization of the mixture is -17 degree C), and 0.49 parts of dodecylbenzene sulfonic acid sodium, 1.96 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether and 163 parts of deionized water. Keeping the temperature at 60 degree C, we added 15 parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution continuously for 10 minutes. After 10 minutes of polymerization at 60 degree C, we further continued polymerisation by adding consecutively 15 parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution and an unsaturated monomer emulsion dispersion liquid obtained by mixing and stirring 48.0 parts of a mixture of 26.0 parts of methacrylic acid methyl and 22.0 parts of acrylic acid butyl (the glass transitional temperature of a polymer obtained by the polymerization of the mixture is 8 degree C), 0.48 parts of dodecylbenzene sulfonic acid

sodium, 1.92 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether and 16.0 parts of deionized water at the temperature of 60 degree C for 40 minutes. After 10 minutes of mixing and stirring at 60 degree C, we obtained an unsaturated monomer emulsion dispersion liquid by mixing 55.0 parts of the mixture of 35.7 parts of methacrylic acid methyl and 19.3 parts of acrylic acid butyl (the glass transitional temperature of a polymer obtained by the polymerization of the mixture is 26 degree C), and 0.55 parts of dodecylbenzene sulfonic acid sodium, 220 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether and 18.3 parts of deionized water. Keeping the temperature at 60 degree C, we added ---- parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution continuously for 10 minutes and continued polymerization. After mixing and stirring for 60 minutes at the temperature of 50 degree C, we obtained an aqueous dispersion composite.

5 parts of 10 % sodium hydroxide solution and 5 parts of butyl cellosolve as a ----- as well as cleaning facilitator and 3 % hydroxyethyl cellulose solution as a adhesive power enhancer were also added to 100 parts of an aqueous dispersion composite. The obtained aqueous dispersion composite was applied with a roller to a stainless steel board stained with oil and carbide for having being placed around a kitchen stove. The drying and removal were conducted under the same conditions as shown in the chart 1 of the Example 1. In all cases, the stain was easily and completely removed together with the composite. The conditions and results are shown in the chart 2.

Comparative example 2

276.6 parts of unsaturated monomer emulsion dispersion liquid was obtained by equally mixing and stirring all the unsaturated monomers listed in the Example 2, an emulsifier, and deionized water, *i.e.*, 91 parts of methacrylic acid methyl, 109 parts of acrylic acid butyl, 2 parts of dodecylbenzene sulfonic acid sodium, 8 parts of polyoxyethylenenonylphenyl ether, and 66.6 parts of deionized water.

In the same kind of glass flask used in the Example 2, 135.6 parts of deionized water was inserted and nitrogen replacement was conducted. At the temperature of 50 degree C, 27.7 out of 276.6 parts of the above mentioned unsaturated monomer emulsion dispersion liquid was added and mixed and stirred for 10 minutes. Subsequently, we proceeded the polymerization process upon adding 5 parts of 20 % persulfuric acid ammonium solution and 0.6 parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution. After 20 minutes into the polymerization process, the remaining 248.9 parts of the above mentioned unsaturated monomer emulsion dispersion liquid and 5.4 parts of 10 % sulphite hydrogen sodium solution were added and polymerized for 180 minutes at the temperature of 60 degree C. An aqueous dispersion composite was obtained upon completion of polymerization process after continuously mixing and stirring for 60 minutes at the temperature of 60 degree C.

Under the same condition in the Example 2, after a butyl cellosolve and hydroxyethyl cellulose solution were added, the aqueous dispersion composite was applied on the stained stainless steel board which had been placed around the kitchen stove with a

roller. The results are shown in the following chart 2.

Chart 2 Results of Example 2 and Comparative example 2

Example time lapse Drying condition temp. at removal		Example 2		Comparative example 2	
		immediately after drying	3 days after drying (Same temp.)	immediately after drying	3 days after drying (Same temp.)
5°C x 12 hours	5°C	○	○	x film fragile	x film fragile
20°C x 3 hours	20°C	○	○	○	△
40°C x 1 hour	40°C	○	○	△	x

○ : Stainless steel surface is cleaned without tearing a film.

△ : Film is partially torn. Stainless steel surface is cleaned.

x : Film is easily torn. Stainless steel surface is difficult to clean.

004158240 WPI Acc No: 84-303779/49

XRAM Acc No: C84-129463

Cleaning surface of material by applying film-forming aq. dispersion compsn., drying and peeling off film

Patent Assignee: (JAPC ) NIPPON SHOKUBAI KAGAKU

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
JP 59189200	A	841026	8449	(Basic)
JP 88040480	B	880811	8836	

Priority Data (CC No Date): JP 8362265 (830411)

Abstract (Basic): JP 59189200

Process comprises (a) applying a film aq. dispersion compsn. on the surface of the material, (b) forming drying the compsn.; and (c) peeling off the pbtd. continuous film together with staining material adhered to the surface of the material.

Aq. dispersion compsn. comprises (a) aq. dispersion prepd. by the consecutive emulsion polymerisation of at least 2 radically polymerisable unsatd. monomer by selecting the monomers such that the difference between the max. Tg and the min Tg of polymers obtd. by polymerising each monomer alone is at least 30 deg.C; (b) a mixture of at least 2 aq. dispersions obtd. each by the emulsion polymerisation of at least 2 radically polymerisable unsatd. monomers where the difference between the max. Tg and the min Tg of polymers contained in each aq. dispersion is at least 30 deg.C, or (c) an aq. dispersion obtd. by mixing the aq. dispersion (a) and (b).

Suitable unsatd. monomers include aliphatic unsatd. hydrocarbons such as ethylene, butadiene, etc., aromatic unsatd. hydrocarbons, such as styrene, divinyl benzene, etc., unsatd. carboxylic acids or their esters such as acrylic acid, maleic acid, or their esters, vinyl acetate, or other vinyl esters, allyl alcohol and its organic acid esters unsatd. nitriles such as acrylonitrole, vinyl ethers, etc.

USE/ADVANTAGE - Continuous film obtd. by applying the prod. to the surface of a material (e.g. glass plate) has superior adhesive property to staining materials and simultaneously a moderate peelability from the surface of the material to be cleaned. The peeling strength of the film is maintained at almost a fixed value for a range of time from film-formation up to peeling. The strength of the film is held sufficiently high without deterioration of its moderate softness. @ (6pp Dwg.No.0/0)@



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-189200

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 11 D 17/00

識別記号

庁内整理番号  
6660-4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月26日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 物体表面の清浄化法

⑮ 特 願 昭58-62265

⑯ 出 願 昭58(1983)4月11日

⑰ 発 明 者 滝山慶一

吹田市青山台1丁目2番C19棟  
101号

⑱ 発 明 者 中川浩夫

茨本市高田町5番13号

⑲ 発 明 者 馬場明和

茨本市藤の里1丁目8番511号

⑳ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社

大阪市東区高麗橋5丁目1番地

㉑ 代 理 人 山口剛男

明 細 書

1. 発明の名称

物体表面の清浄化法

2. 特許請求の範囲

1. 物体表面に皮膜形成可能な水性分散体組成物を散布、乾燥し、得られた連続皮膜を剥離して物体表面に付着している汚れ物質を同様に除去するにあたり、該水性分散体が下記(a)、(b)および(c)項に示した水性分散体のうちのいずれかを主成分とするものであることを特徴とする物体表面の清浄化法。

(記)

- (a) ラジカル重合可能な不飽和単量体の1種または2種以上からなる単量体成分の2種以上を逐次乳化重合させたものであつて、該単量体成分のそれぞれを重合させた場合に得られる重合体のガラス転移温度のうち最も高いものと最も低いものととの差が30℃以上である水性分散体。
- (b) ラジカル重合可能な不飽和単量体の1種

または2種以上を乳化重合して得た水性分散体の2種以上を混合したものであつて、該水性分散体のそれぞれに含まれる重合体のガラス転移温度のうち最も高いものと最も低いものととの差が30℃以上である混合系の水性分散体。

- (c) (a)項で示した水性分散体と(b)項で示した混合系の水性分散体とを混合して得られる水性分散体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、汚れ物質が付着した物体表面を清浄にする方法に関するものである。

汚れ物質の付着した物体、例えば窓ガラスなどのガラス表面に付着した塵芥などを除去する場合、従来の方法では水洗い、洗剤洗いあるいは溶剤洗いなどを行ない、その後雑巾拭き、紙拭きなどの操作を行なつてガラス表面を清浄にしているが、この方法では煩雑にもわかつて同じ操作を繰返さなければ、汚れ物質および拭き跡を完全に除去することは困難であり、多くの労力を要している

のが普通である。

本発明人は、汚れ物質の付着した物体表面を清浄にするに際して、従来の煩雑な操作を簡便したり、多くの労力を要することなく、一歩に、しかも簡単な操作で、しかも短時間のうちに済ませるべく物体表面の清浄化方法として、物体表面に形成せしめた $\alpha$ - $\beta$ -エチレン性不飽和単量体の1種または2種以上を重合して得られる特定の熱可塑性重合体を主成分とする皮膜を、単に剥離するという方法(特公開57-88999)を開発し、提案した。しかし、その後の研究により該方法を実施する際、場合によつては若干の不都合な点を生じ得ることが明らかになった。かかる不都合な点とは、例えば該方法による皮膜を比較的長時間後に剥離する際、剥離抵抗が若干大きくなることがあること、剥離する際の皮膜の温度の高低によつて皮膜が柔軟すぎたり、若干脆くなることがあること等である。

本発明者は、該方法におけるかかる不都合な点を解消すべく鋭意検討の結果、本発明を完成す

るに到つた。

従つて本発明の目的は、汚れ物質の付着した物体の表面に塗布・乾燥することにより均一な連続皮膜を形成し、該連続皮膜を剝離して物体表面に付着している汚れ物質を剝離除去する方法において、汚れ物質に対しては良好な粘着性を有するが、物体表面に対しては適度の剥離性を有し、しかもこの時の剥離抵抗が皮膜形成後から剥離までの時間によつて変化せず、かつ広い温度範囲において充分な強度と適度の柔軟性を有して使用可能な水性分散体を用いる物体表面を清浄にする方法を提供することにある。

即ち本発明は、物体表面に皮膜形成可能な水性分散体組成物を塗布・乾燥し、得られた連続皮膜を剥離して物体表面に付着している汚れ物質を剝離除去するにあたり、該水性分散体が下記(a)、(b)および(c)項に示した水性分散体のうちのいずれかを主成分とするものであることを特徴とする物体表面の清浄化法に関するものである。

#### (a)

(a) ラジカル重合可能な不飽和単量体の1種または2種以上からなる単量体成分の2種以上を逐次乳化重合させたものであつて、該単量体成分のそれぞれを重合させた場合に得られる重合体のガラス転移温度のうち最高のもとの最低のものとの差が30℃以上である水性分散体。

(b) ラジカル重合可能な不飽和単量体の1種または2種以上を乳化重合して得た水性分散体の2種以上を混合したものであつて、該水性分散体のそれぞれに含まれる重合体のガラス転移温度のうち最高のもとの最低のものとの差が30℃以上である混合系の水性分散体。

(c) (a)項で示した水性分散体と(b)項で示した混合系の水性分散体とを混合して得られる水性分散体。

本発明で用いられる水性分散体組成物は、前記の通り水性分散体(a)、水性分散体(b)および水性分散体(c)のいずれかを主成分とするものである。

水性分散体(a)で云う単量体成分とは、ラジカル重合可能な不飽和単量体の1種または2種以上の混合物である。そして、水性分散体(a)の中でも特に好ましいのは、最底のガラス転移温度の重合体が得られる単量体成分と最底のガラス転移温度の重合体が得られる単量体成分とが、全単量体成分の合計数に対して、いずれもが10重量%以上である場合である。

尚、本明細書で云うガラス転移温度は、次の一般式で示されるものである。

$$T_g = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{T_{gi}}}$$

但し、 $T_g$ : 共重合体のガラス転移温度(°K)

$W_i$ : 共重合体を構成する各不飽和単量体の重量分率

$T_{gi}$ : 共重合体を構成する各不飽和単量体の単重合体のガラス転移温度(°K)

$n$ : 使用する不飽和単量体の数

本発明に於て、水性分散体(a),(b)または(c)に使用し得る不飽和単量体としては、例えばエチレン、ブタジエン等の脂肪族不飽和炭化水素類；塩化ビニル等の脂肪族不飽和炭化水素類のハロゲン置換体；スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族不飽和炭化水素類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらのエステル類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルエーテル類；アリールアルコール及びその各種有機酸とのエステル類や各種アルコールとのエーテル類；アクリロニトリル等の不飽和シアニ化合物等を選べることができ、これらの群から選ばれる1種または2種以上を使用することができるが、これら不飽和単量体の中では、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体を用いることが好ましい。更に好ましくは、使用する $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和単量体が不飽和基以外の反応性基を有しないものであり、特にアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルから選ばれる1種または2種以上を、

使用する全不飽和単量体に対して80重量%以上使用することが好ましい。

本発明に於る水性分散体(a),(b)または(c)を得る乳化重合には、従来公知の乳化剤を用いることができる。例えば陰イオン性乳化剤として脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸モノエステル塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩等；非イオン性乳化剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪族エステル、ソルビタン脂肪族エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪族エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、脂肪族モノグリセライド等を選べることができ

る。そしてかかる乳化剤の群から選ばれた1種または2種以上を有効に使用することができ、その使用量は全不飽和単量体に対して0.1~10重量%の範囲とするのが好ましい。尚、必要に応じて保乳コロイド剤を単独又は乳化剤と共に使用することもでき、更に、場合によつてはこれら乳化剤や保乳コロイド剤を全く使用せずに重合体水性分散液を得ることもできる。

不飽和単量体を乳化重合させるための重合触媒としては、過酸アンモニウムや過酸化水素等の無機の過酸化物； $\pi$ -ブチルハイドロパーオキシド等の有機の過酸化物；その他のラジカル生成性重合開始剤等を使用することができ、その使用量は不飽和単量体100重量部に対して0.01~3重量部、好ましくは0.1~1重量部の比率である。触媒剤を使用する場合に、重合速度を増大させたり反応温度を低下させる必要があれば、可溶性硫酸塩やアスコルビン酸等の還元剤あるいは硫酸が112等の水中で重合時に発生する金属化合物を有機化合物と組合せてレドックス系とするこ

とができる。

乳化重合の温度は、不飽和単量体の種類や組成及び重合触媒の反応等により適宜選択されるが、通常0~100℃の範囲である。

乳化重合時の水の量は、通常不飽和単量体100重量部に対し300~500重量部の比率である。

水性分散体(a),(b)あるいは(c)はそのままで、あるいは必要に応じて塩基や酸からなるpH調節剤を添加してpHを任意の範囲に調節した後、それ単独で、あるいは他の成分と混合して本発明の水性分散体組成物として有効に使用することができる。

水性分散体(a),(b)あるいは(c)の他に水性分散体組成物の成分として用いられるものとしては、例えば、水性分散体(a),(b)および(c)以外の水性分散体；アルカリ剤；陰イオン性、非イオン性あるいは両性イオン性の界面活性剤；ジクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン等の有機溶剤；アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類等の水溶性溶剤あるいは他の

有機溶剤；増粘剤；タレ防止剤；流れ止め剤；可  
用剤；防錆剤；消泡剤；剥離剤；固形あるいは粉  
砕等を有効に使用することができる。

このようにして得られた水性分散体組成物は、  
ハケ塗り、スプレー塗布、ローラー塗布あるいは  
浸漬塗布等の方法によつて汚れ物質の付着した物  
体の表面に塗布することができる。そして常温下  
あるいは加熱下に乾燥させれば均一な連続皮膜を  
形成する。形成された連続皮膜は汚れ物質に対し  
ては良好な粘着性を有するが、物体表面に対して  
は適度の剥離性を有し、しかもこの時の剥離抵抗  
が皮膜形成後から剥離までの時間の長短によつて  
変化せず、剥離に際しては広い温度範囲において  
十分な強度と適度の柔軟性を有しており、極めて  
容易に汚れ物質を同伴除去することができるの  
である。

本発明の方法によりかかる作用効果が得られる  
理由については、断定することはできないが、水  
性分散体組成物の主成分である水性分散体(a)、  
(b)あるいは(c)が特定のものであることから、

1.1部 計15.0部(-15.6℃)

⑩：アクリル酸エチル 13.2部とアクリロニトリル  
1.8部 計15.0部(-11.6℃)

⑪：アクリル酸エチル 12.4部とアクリロニトリル  
2.6部 計15.0部(-6.7℃)

⑫：アクリル酸エチル 11.3部とアクリロニトリル  
3.7部 計15.0部(-0.2℃)

⑬：アクリル酸エチル 9.9部とアクリロニトリル  
5.1部 計15.0部(9.7℃)

攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素ガス吹込口  
及び還流冷却器を備えたガラス製フラスコに脱イ  
オン水104.5部およびポリオキシエチレンノニ  
ルフェニル酸エステルアンモニウム塩3.6部を仕  
込み、窒素置換を行つた。ついで50℃に昇温し、  
上記の不飽和単量体⑩を添加して50℃で10分  
間混合撹拌を行つた後、過硫酸アンモニウムの20  
%水溶液3.0部および亜硫酸水素ナトリウムの5  
%水溶液0.6部を添加して重合を開始させた。

重合が開始してから10分後より、反応温度を  
60℃に保ちながら上記の不飽和単量体混合物⑩

得られる皮膜を成す重合体の流動性が適当に制御  
され、剥離抵抗が皮膜形成後の時間によつて変化  
せず、また比較的低温下においても十分に流動し  
得る重合体が存在しかつ比較的高温下においても  
高い凝集力を有する重合体が存在するため広い温  
度範囲にわたつて皮膜が適度の柔軟性と引張り強  
度とを保持得ることによるものと推察される。

次に実施例をあげて本発明を更に具体的に説明  
するが、本発明はこれらの実施例に限定されるも  
のではない。尚、実施例及び比較例中の部は重量  
部を示し、%は重量%を示すものとする。

#### 実施例1

まず以下に示す7種類の不飽和単量体混合物を  
調製した。( )内には当該混合物の共重合によつ  
て得られる重合体のガラス転移温度の計算値を  
示す。

④：アクリル酸エチル単独 1.0部(-22℃)

⑤：アクリル酸エチル 14.5部とアクリロニトリル  
0.5部 計15.0部(-19℃)

⑥：アクリル酸エチル 13.9部とアクリロニトリル

、⑦、⑧、⑨および⑬をこの順にそれぞれ25  
分間ずつ連続的に添加し、この間150分間わたり  
同時に亜硫酸水素ナトリウムの5%水溶液5.4  
部を連続的に添加して乳化重合を進行させた。つ  
いで60℃で60分間混合撹拌を行つて重合を完  
結させ、水性分散体を得た。

得られた水性分散体1.00部に対して2.8%アン  
モニウム水0.9部を加えてPHを9としたものを水  
性分散体組成物として、汚、埃の付着した窓ガラ  
スにローラーで塗布し、表1に示す種々の条件下  
で乾燥および剥離を行つた。いずれの場合も皮膜  
が剥離するようなことはなく、容易に剥離でき、  
窓ガラス面に付着していた塵、埃の汚れ物質は完  
全に皮膜と共に移行しており、くもりのない透明な  
ガラス面が得られた。

#### 比較例1

実施例1で用いたのと同じガラス製フラスコに  
脱イオン水104.5部およびポリオキシエチレンノニ  
ルフェニル酸エステルアンモニウム塩3.6部を  
仕込み、窒素置換を行つた。ついで50℃に昇温

表1 実施例1および比較例1における

試験結果

乾燥条件 乾燥時間 乾燥温度	乾燥温度 (乾燥温度 で乾燥)	実施例1		比較例1	
		乾燥温度 (乾燥温度 で乾燥)	乾燥温度 (乾燥温度 で乾燥)	乾燥温度 (乾燥温度 で乾燥)	乾燥温度 (乾燥温度 で乾燥)
5℃×12時間	5℃	○	○	○	○
20℃×3時間	20℃	○	○	○	△
40℃×1時間	40℃	○	○	△	×

○：皮膜が破断することなく容易に全面を剥離でき、ガラス板が清浄になる。

△：皮膜が一部破断する。剥離された部分のガラス板は清浄。

×：皮膜が破断し易く、剥離が困難。

## 実施例2

実施例1で用いたのと同様のガラス製フラスコに脱イオン水135.6部を仕込み、窒素置換を行った。ついで50℃に昇温し、メタクリル酸メチル11.5部とアクリル酸ブチル36.5部との混合物（この混合物の共重合により得られる重合体のガラス転移温度の計算値は-3.2℃）48.0部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.49部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル1.92部および脱イオン水16.0部を加えて攪拌混合することによつて得た不飽和単量体乳化分散液を添加し、50℃で10分間混合攪拌を行った。その後、過硫酸アンモニウムの2.0%水溶液5部と亜硫酸水素ナトリウムの1.0%水溶液1.5部とを添加して重合を開始させた。重合が開始してから20分後より、メタクリル酸メチル17.8部とアクリル酸ブチル31.2部との混合物（この混合物の共重合により得られる重合体のガラス転移温度の計算値は-1.7℃）49.0部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.49部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル1.92部および脱イオン水16.3部を加えて攪拌混合することによつて得た不飽和単量体乳化分散液および亜硫酸水素ナトリウムの1.0%水溶液1.5部を、反応温度を60℃に保ちながらそれぞれ10分にわたり連続的に添加して乳化重合を続けた。ついで60℃で10分間重合攪拌を続けた。

し、実施例1で用いたすべての不飽和単量体を均一に混合して得た不飽和単量体混合物100部のうち10部を添加し、50℃で10分間混合攪拌を行った後、過硫酸アンモニウムの2.0%水溶液3.0部および亜硫酸ナトリウムの5%水溶液0.6部を添加して重合を開始させた。

重合が開始してから10分後より反応温度を80℃に保ちながら上記の不飽和単量体混合物の残り90部および亜硫酸水素ナトリウムの5%水溶液5.4部を連続的に添加して乳化重合を進行させた。ついで60℃で60分間混合攪拌を続けて重合を完了させ、水性分散体を得た。

得られた水性分散体100部に対し2.8%アンモニア水0.9部を加えてpHを9としたものを水性分散体組成物として、実施例1の場合と同様に、所定の付着した窓ガラスに塗布し、乾燥させて剥離性を調べた。評価結果を表1に示す。

ス転移温度の計算値は-3.2℃）48.0部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.49部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル1.92部および脱イオン水16.0部を加えて攪拌混合することによつて得た不飽和単量体乳化分散液を添加し、50℃で10分間混合攪拌を行った。その後、過硫酸アンモニウムの2.0%水溶液5部と亜硫酸水素ナトリウムの1.0%水溶液1.5部とを添加して重合を開始させた。重合が開始してから20分後より、メタクリル酸メチル17.8部とアクリル酸ブチル31.2部との混合物（この混合物の共重合により得られる重合体のガラス転移温度の計算値は-1.7℃）49.0部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.49部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル1.92部および脱イオン水16.3部を加えて攪拌混合することによつて得た不飽和単量体乳化分散液および亜硫酸水素ナトリウムの1.0%水溶液1.5部を、反応温度を60℃に保ちながらそれぞれ10分にわたり連続的に添加して乳化重合を続けた。ついで60℃で10分間重合攪拌を続けた。

メタクリル酸メチル26.0部とアクリル酸ブチル22.0部との混合物（この混合物の共重合により得られる重合体のガラス転移温度の計算値は8℃）48.0部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.49部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル1.92部および脱イオン水16.0部を加えて攪拌混合することによつて得た不飽和単量体乳化分散液及び亜硫酸水素ナトリウムの1.0%水溶液1.5部を、反応温度を60℃に保ちながらそれぞれ10分にわたり連続的に添加して重合を進行させた。ついで60℃で10分間混合攪拌を続けた後、メタクリル酸メチル35.7部とアクリル酸ブチル19.3部との混合物（この混合物の共重合により得られる重合体のガラス転移温度の計算値は2.6℃）55.0部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.55部、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル2.20部および脱イオン水18.3部を加えて重合攪拌することによつて得た不飽和単量体乳化分散液及び亜硫酸水素ナトリウムの1.0%水溶液1.5部を、反応温度を60℃に保ちながら

それぞれ60分にわたり連続的に添加して反応を進行させた。ついで60℃で60分間混合操作を続けて反応を完結させ、水性分散体を得た。

得られた水性分散体100部に対して水酸化ナトリウム10部、水溶液5部を添加し、更に反応助剤および清浄効果促進剤としてブチルセロソルブ5部および増粘剤としてヒドロキシエチルセルロースの3部水溶液を添加し、水性分散体組成物とした。得られた水性分散体組成物を、厨房の隅隅に設置されて油污や炭化汚れの付着したステンレス製壁板にローラーを用いて塗布した。乾燥及び剥離時の条件は実施例1において表1に示したと同様の条件でそれぞれ行い、剥離の容易さ及びステンレス製壁面の清浄化の程度を調べた。いずれの場合も極めて容易に剥離でき、しかもステンレス製壁面に付着していたすべての汚れが完全に除去された。これらの条件および結果を表2に示す。

#### 比較例2

実施例2で水性分散体を調製するために用いたすべての不飽和単量体、乳化剤および脱イオン水

を均一に混合操作して得た不飽和単量体混合物は、即ちメタクリル酸メチル81部、メタクリルブチル109部、メチルペンタシスルホン酸ナトリウム2部、ポリオキシエタレンノールエーテル8部および脱イオン水868部からなる不飽和単量体乳化分散液276.6部を調製した。

実施例2で用いたのと同様のガラス製フラスコに脱イオン水136.6部を仕込み、攪拌操作を行った。ついで50℃で10分間混合操作を行った。その後、付加酸アンモニウムの20部水溶液5部と亜硫酸水素ナトリウムの10部水溶液0.6部を添加して混合を開始させた。混合を開始してから20分後より、上記に示した不飽和単量体乳化分散液の残り248.9部および亜硫酸水素ナトリウムの10部水溶液5.4部を、反応温度を60℃に保ちながらそれぞれ180分にわたり連続的に添加して乳化混合を進行させた。ついで60℃で60分間混合操作を続けて反応を完結させ、水性分散体を得た。

得られた水性分散体を、実施例2において示したのと同じ条件でブチルセロソルブおよびヒドロキシエチルセルロースを添加し、水性分散体組成物となし、実施例2の場合と同じく厨房の隅隅に設置され、油污や炭化汚れの付着したステンレス製壁板にローラーを用いて塗布し、表2に示した乾燥および剥離条件で評価試験を行った。

結果を表2にまとめる。

表2 実施例2および比較例2における評価

#### 試験結果

乾燥条件 (乾燥温度・乾燥時間)	乾燥時の温度	実施例2		比較例2	
		乾燥直後	乾燥3日後 (乾燥温度で放置)	乾燥直後	乾燥3日後 (乾燥温度で放置)
5℃×12時間	5℃	○	○	(乾燥直後) (乾燥直後)	(乾燥直後) (乾燥直後)
20℃×3時間	20℃	○	○	○	△
40℃×1時間	40℃	○	○	△	×

○：皮膜が破断することなく容易に全面を剥離でき、ステンレス面が清浄になる。

△：皮膜が一部破断する。剥離された部分のステンレス面は清浄。

×：皮膜が破断し易く剥離が困難。